

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-79751

(P2002-79751A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
			A 2 H 0 8 6
			E
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 6 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-209967 (P2001-209967)	(71) 出願人	591167946 古川 憲一 千葉県佐倉市ユーカリが丘 1-11-13
(22) 出願日	平成13年6月7日 (2001.6.7)	(72) 発明者	古川 憲一 千葉県佐倉市ユーカリが丘 1-11-13
(31) 優先権主張番号	特願2000-239171 (P2000-239171)	F ターム (参考)	2C056 FD03 HA44 2H086 BA01 BA05 BA15 BA17 BA26 BA36 BA41 BA56
(32) 優先日	平成12年7月4日 (2000.7.4)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 昇華染色方法

(57) 【要約】

【目的】昇華インクを用いたインクジェットプリンタを使用して、表面に樹脂層を有する任意のフィルム製品に、製品の当初の高光沢を完全に保持したままのフルカラー画像を付与する方法を提供する。また大量の枚葉形態のフィルム製品に対しても、簡便で安価に、所定サイズのフルカラー画像を付与する方法を提供する。

【構成】表面に樹脂層を有するフィルム製品上に、インクジェット受容層を設けてなるインク受容フィルムに、昇華性染料を含有するインクを用いて印字したあと、インクジェット受容層を加熱し、しかるのちインクジェット受容層をインク受容フィルムよりフィルム層として剥離する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に樹脂層を有するフィルム製品上に、インクジェット受容層を設けてなるインク受容フィルムに、昇華性染料を含有するインクを用いて印字する工程と、該インクジェット受容層を加熱する工程と、該インクジェット受容層を該インク受容フィルムよりフィルム層として剥離する工程、を有することを特徴とする昇華染色方法。

【請求項2】前記樹脂層として、昇華性染料に対して親和性のある樹脂と、その上の昇華性染料に対して非親和性の樹脂からなる積層樹脂を使用すること、を特徴とする請求項1記載の昇華染色方法。

【請求項3】前記昇華性染料に対して非親和性の樹脂が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、またはオレフィン系樹脂である請求項2記載の昇華染色方法。

【請求項4】前記インクジェット受容層を非接触方式で加熱すること、を特徴とする請求項1、2、もしくは3記載の昇華染色方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面に樹脂層を有するフィルム製品へ、フルカラー画像を付与する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリエステル布帛と、色材として昇華性染料を含有する昇華インクを用いて画像状にインクジェット印字した転写紙を密着させ加圧し、190～200℃程度の温度で30～60秒間程度加熱してポリエステル布帛を染色する、いわゆる昇華熱転写染色法が行われている。このとき用いられる堅牢性のある昇華性染料を、大気圧下で蒸発させるために必要な温度は一般に170～180℃程度以上である。またこの発展形態として、ロール形態や枚葉形態のポリエステルフィルムやポリカーボネートフィルムなどの耐熱性のあるフィルム製品や、より汎用的なフィルム製品上に架橋タイプのクリア樹脂層を積層したフィルム製品に対しても、前記転写紙を真空密着させ、150～170℃程度の温度で2分～5分間程度加熱して表層のクリア樹脂を染色することも行われている。なおこれらフィルム製品は事前に裏面に粘着加工を施して提供されているケースも多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記ポリエステル布帛への昇華熱転写染色法は、インク溶媒と一体化して転写紙に浸透乾燥し、凝集した粉体となって存在している昇華性染料を、熱により蒸発させて、加圧により密着度の高まったポリエステル布帛との接触面およびその近傍にまで到達させて、ポリエステル繊維への拡散を行うものである。このようにポリエステル布帛に対する場合には300g/cm<sup>2</sup>程度の加圧と、190℃程度以上の高

温を必須とする。これは布帛が織り構造のため大量の空気を内包した断熱体となっているため、内包空気を排除して布帛の転写紙との接触面の温度を実質的に上げる必要があるため、また加圧によっても転写紙と接触できていない部分にまで昇華性染料を到達させるために、昇華性染料を高温度化させてガス状態にする必要があるためである。またポリエステル繊維の場合、紡糸プロセスにおける配向で結晶度が上がって染料が入りにくくなっており、より高温エネルギーを必要とするためでもある。

【0004】前記フィルム製品への昇華熱転写染色法においては、加圧により転写紙とフィルム製品との密着度を上げた場合、同時に熱が加わっているためフィルム製品が軟化状態となっており、粗面である転写紙表面のテクスチャーがフィルム製品表面にエンボス模様として転写されてしまい、当初フィルム製品表面が保持していた光沢を大きく損なってしまう。このためせいぜい真空密着レベルの加圧で熱転写が行われている。しかしそれでも、当初のフィルム製品が保持していた光沢を維持することは不可能である。このように耐熱性の高いフィルム製品の場合においても、完璧に熱転写を行うことはできないので、まして耐熱性の低いフィルム製品に対しては、それ以外にも転写紙とフィルム製品とが接着してしまう問題もあり、全然昇華熱転写染色法を実施することはできない。故に本発明の第1の課題は、昇華インクを用いたインクジェットプリンタを使用して、表面に樹脂層を有する任意のフィルム製品に、製品の当初の高光沢を完全に保持したままのフルカラー画像を付与する方法を提供することにある。なおこのときフィルム製品とは、樹脂製のフィルム、もしくは金属、紙、木材など任意のフィルム状支持体の上に樹脂層を積層したものを言う。

【0005】一方、フィルム製品としてはロール状に巻き取られた製品だけでなく、IDカードや写真のように用途分野においてスタンダード化したサイズにカットしたものや、A4やA3の定形サイズにカットしたものなど、枚葉で利用される製品も多い。これらの場合においては一旦転写紙に印字して、枚葉のフィルム製品と精密に位置合わせをして重ね置きしてから密着加熱する。しかし、この方法では1枚ごとに精密な人手作業を必要とするので、枚数が多い場合には大変な手間を要することになる。また転写紙は常温でも吸湿のレベルによって、縦横サイズが数%以上変動するので、熱転写後のフィルム製品の画像サイズを所定のサイズに精密に維持することができない問題もある。故に本発明の第2の課題は、昇華インクを用いたインクジェットプリンタを使用して、大量の枚葉形態のフィルム製品に対して、簡便で安価に、かつ所定サイズのフルカラー画像を付与する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】一方、昇華性染料は分子

量が300程度以下と非常に小さいため、蒸発温度に達しなくても、樹脂内部において分子的移行というプロセスで拡散していく性質がある。この現象は移行しやすい、しにくいレベルの差はあるにしても樹脂一般に対して共通に現れる現象である。前記フィルム製品への昇華熱転写染色法が、一般的な蒸発温度以下である150℃程度であっても効率よく実施できているのは、この性質に基づく拡散作用が相当程度関与しているからであると考えられる。このことは前記におけるように転写紙とフィルム製品という粗面接触ではなく、例え違った樹脂材料間でであっても接触断面が樹脂の連続層となっている構造であれば、分子的移行により比較的低温で効率的に昇華性染料を拡散させることができることを意味している。これは転写紙を用いることなく、樹脂層を有するフィルム製品上に水溶性樹脂を主成分とするインクジェット受容層を積層した構造のインク受容フィルムを作成し、昇華インクでその上にダイレクトに印字する方式にすれば実現できるわけである。一般にインクジェット受容層として積層される樹脂層の厚みは、20ミクロン程度以下と極めて薄いので、昇華性染料は周辺部に滲むことなく、ベースの樹脂層にスムーズに拡散していきける。しかも水溶性樹脂は昇華性染料に対して親和性が少なく、加熱されたとき自らに昇華性染料を残留させることなく、大部分をフィルム製品の樹脂層に移行させるので好都合である。

【0007】このインク受容フィルムにインクジェット印字したとき、インク滴はインクジェット受容層の深部にまで浸透し、ベースの樹脂層との界面、もしくはその近傍にまで達する状態になっている。この状態で加熱が行われたとき、昇華性染料はインクジェット受容層を構成する樹脂、および連続接触している樹脂層の表面に分子的移行によりムラなく拡散していく。このとき重要なことは、インクジェット受容層とフィルム製品はもともとコーティングにより均一に連続接触しているので、加圧の必要が全然ないことである。フィルム製品の材料特性や熱容量などにも依存するが、恒温室に放置する加熱方式をとった場合、200℃のケースで1分程度、160℃のケースで2～5分程度で染色は完了する。このあとインクジェット受容層をフィルム層としてフィルム製品より剥離すればよい。この結果、加熱により軟化しているフィルム製品表面に、全然圧力が加わることなく染色が完了しているので、フィルム製品表面の当初の光沢は全然損なわれることがない。

【0008】前記したように、この方式においてはそもそも転写紙という概念が存在しないため、従来の昇華熱転写染色法において必須とする加圧を本質的に必要としない。そのため転写面積全面に一定の圧力をかけるために必要とされる従来型の大仕掛けな熱転写機は必要としない。フィルム製品上にインクジェット受容層を積層したインク受容フィルムに、昇華インクで直接印字して定

着させた昇華性染料を発色させる、一定量の加熱が均一に加えられる方式であればいずれでもよい。例えば恒温室に一定時間放置する方式や、恒温室を印字済みインク受容フィルムが一定スピードで通過する方式などの、非接触加熱方式が製品品質面、コスト面から見て好ましい。後者の方式であればインクジェットプリンタから連続的に出力されてくるインク受容フィルムを、それと同期してこの装置内を通過させるという、インクジェットプリンタと一体化した装置も可能である。このように本発明では転写紙とフィルム製品との精密位置合わせという作業がないので、加熱工程においてほとんど人手を必要としない。場合によれば枚葉形式のフィルム製品の場合であっても、全工程を自動化ラインとして設計することも可能である。また印字後の画像が、フィルム製品と一時的に一体化しているインクジェット受容層に形成されて、加熱工程によりその画像がそのまま、下部のフィルム製品表面に拡散する仕組みなので、湿度に関係なく、所定サイズの画像が常に獲得される。

【0009】なお前記したフィルム製品表面の光沢維持に拘らなければ、非接触加熱方式に限られることはない。印字済み転写紙とフィルム製品が最初から一体化しているものだと考えればよいわけで、この観点から従来のアイロプレス型熱転写機や輪転型熱転写機が同様に使用できることは明らかである。このような使用法であっても、転写紙を使用しなくてもよいことからくる、用紙コスト面および工程合理化面からのコストダウンの効果は大きい。

【0010】あとは加熱後、インクジェット受容層をフィルム製品よりフィルム層としてスムーズに剥離できる仕組みにすればよいわけである。これはフィルム製品表面の化学的活性度、もしくはその上にコーティングが行われている場合はそのコーティング樹脂の化学的活性度と、インクジェット受容層を構成する樹脂の接着強度に依存する問題である。しかしこのときインクジェット受容層は160℃程度の加熱工程を経ているので、水分含有率がゼロの乾燥状態となっているので、接着力は非常に弱くなっていると同時に、フィルム性を高めている。またポリビニルアルコールなどにおいては、加熱により結晶化が進むので更にフィルム性を高めている。これらのことから加熱後のインクジェット受容層はフィルム層として容易に剥離できるケースが多い。またフィルム製品がポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂などの非常に硬質な樹脂の場合も、インクジェット受容層の接着強度は弱くスムーズにフィルム層として剥離できるケースが多い。なお剥離しにくい場合には、フィルム製品の樹脂層表面に事前にフッ素系やシリコン系の潤滑剤、離型剤、ブロッキング防止剤などをコーティングしておけばよい。一般的にはフィルム製品表面がフッ素系の樹脂、シリコン系の樹脂、オレフィン系の樹脂などの化学的に不活性な樹脂であれば、ほとんどの種類のインクジェ

ット受容層はフィルム層としてスムーズに剥離できる。具体的には、フッ素系の樹脂としてはフルオロオレフィン類の単独重合体、フルオロオレフィン類の共重合体、あるいはフルオロオレフィン類とフルオロオレフィン類以外の単量体との共重合体である。例えばポリビニルフルオリド、ポリビニリデンフルオリド、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアクリルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレンなどを挙げることができる。シリコン系の樹脂としては純シリコン樹脂、シリコン変性樹脂（アルキド、エポキシ、フェノール、ウレタン、アクリル、メラミン）などを挙げることができる。オレフィン系の樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどを挙げることができる。

【0011】この場合、本発明者が「染色方法」（日本特許2,847,588、米国特許5,364,412）において開示した如く、化学的に不活性な種類の樹脂は同時に昇華性染料に対しても親和性がなく、それらにポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂などの昇華性染料に対して親和性の高い樹脂が同時に積層されている構成をとった場合、非親和性樹脂上の昇華性染料は加熱されたとき、大部分は非親和性樹脂層を通過して親和性樹脂層に定着する。このため本発明を実施する場合においては、使用するフィルム製品がフッ素系樹脂などを一番表層に積層しているケースにおいては、常にその下層に前記のような親和性樹脂が隣接して存在するように設計されることが重要である。

【0012】

【作用】本発明に用いる昇華インクは水を溶媒とする水系インクである。このためインクジェット受容層を構成する樹脂は、インクを迅速に吸収受容し得る水溶性樹脂を主体に構成される。水溶性樹脂とは水溶性または親水性の天然または合成ポリマーである。例えばポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-スチレン共重合体、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの単量体およびその他の単量体から合成される水溶性アクリル樹脂、ポリアクリルアミドなどのビニル系樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリグルタミン酸などの合成樹脂、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体などの半合成樹脂、キチン、キトサン、デンプン、ゼラチンなどの天然樹脂などから適宜選択された1種または2種以上を使用することができる。またポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸などのアルカリ金属塩などのポリアニオンの高分子電解質、あるいはポリエ

チレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアルキルアンモニウムハライド、ポリビニルベンジルアルキルアンモニウムハライドなどのポリカチオンの高分子電解質、あるいは両性高分子電解質も使用できる。

【0013】またインクジェット受容層の上にインクの乾燥性や耐ブロッキング性を向上させる目的で、無機微粒子を分散させた親水性樹脂などからなるオーバーコート層を設けてもよい。親水性樹脂とは、少なくとも常温では水に不溶であるがインク透過性を有する樹脂である。例えばポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルイソブチルエーテルなどのポリアルキルビニルエーテル、アクリル酸、メタアクリル酸あるいはそれらのエステル類などから合成される親水性アクリル樹脂、水性ポリエステル樹脂などを挙げることができる。インクジェット受容層の厚みは薄すぎると、迅速に着地インクを吸収することができず、着地したインク同志が表面で合体してしまうので高画質な画像を印字することができない。逆に厚すぎると昇華性染料がインクジェット受容層から樹脂層表面に拡散していくうで到達距離が長くなりすぎ、高濃度性と高解像性を実現するうえで障害となる。それらを考慮して、一般的には3〜20ミクロン、好ましくは5〜15ミクロン程度の膜厚がよい。

【0014】本発明に用いられる昇華性染料は昇華性または蒸発性の機能を有する染料であればいずれであってもよく、好ましくは大気圧下、70〜260℃で昇華または蒸発する染料である。これらの染料としては、例えばアゾ、アントラキノン、キノフタロン、スチリル、ジまたはトリフェニルメタン、オキサジン、トリアジン、キサンテン、メチン、アゾメチン、アクリジン、ジアジンなどの昇華または蒸発性を有する染料が挙げられ、これらの他に、1,4-ジメチルアミノアントラキノン、臭化または塩化1,5-ジヒドロオキシ-4,8-ジアミノアントラキノン、1,4-ジアミノ-2,3-ジクロロ-アントラキノン、1,アミノ-ヒドロオキシ-アントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロオキシ-2-(β-メトキシ-エトキシ)-アントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロオキシ-2-フェノキシ-アントラキノン、1,4-ジアミノ-アントラキノン-2-カルボキシル酸のメチル、エチル、プロピルまたはブチルエステル、1-アミノ-4-アニリド-アントラキノン、1-アミノ-2-シアノ-4-アニリド（またはシクロヘキシルアミノ）-アントラキノン、1-ヒドロオキシ-2-(p-アセトアミノ-フェニルアゾ)-4-メチルベンゼン、3-メチル-4-(ニトロフェニルアゾ)-ピラゾロン、3-ヒドロオキシ-キノフタロンなどの染料が挙げられる。また塩基性染料として、例えばマラカイトグリーン、メチルバイオレット等を用いることがで

き、酢酸ナトリウム、ナトリウムエタレート、ナトリウムメチラート等で変性した染料も使用する事ができる。

【0015】

【実施例】（実施例1）50ミクロンの厚みの支持体ポリエステルフィルム上に、下からポリウレタン樹脂系の染料定着層およびフルオロオレフィン系共重合体樹脂層をこの順に各15ミクロンの厚みにコーティングして架橋させ、更にフィルム背面に粘着剤層およびセパレータを貼合してなる昇華熱転写用の白色光沢フィルム（紀和化学工業社製）を準備した。この上に架橋タイプのウレタン系インクジェット用コーティング剤「パテラコール IJ-50」（商標、大日本インキ化学工業社製）を8ミクロンの厚みに積層しインクジェット受容層を形成した。この上にインクジェットプリンタ「MJ-8000C」（商標、セイコーエプソン社製）を使用して4色セットの昇華インク（ECS社製）を吐出してフルカラー画像を印字した。この印字済みフィルムを160℃の恒温室に4分間放置したあと取り出した。このフィルムの端部に粘着テープを押圧したあと、フィルム面に直角に引っ張ることにより、インクジェット受容層全体をフィルム層として容易に剥離できた。この結果、白色光沢フィルムは濃度濃く、鮮明な画像状に染色されていた。しかもフィルム表面の光沢は当初のままであった。このフィルム断面を観察したところ、昇華性染料の大部はフルオロオレフィン系共重合体樹脂層を通過して、ポリウレタン樹脂系の染料定着層を染色していた。

【0016】（実施例2）実施例1のパテラコールの代わりにポリビニルアルコール「PVA217」（商標、重合度1700、鹸化度88モル%、クラレ社製）をコーティング剤に用いるだけで、他は実施例1と全く同じ条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0017】（実施例3）実施例1のパテラコールの代わりにスチレン-第4級アンモニウム塩共重合体「ゴーセファイマー C-82」（商標、日本合成化学社製）をコーティング剤に用いるだけで、他は実施例1と全く同じ条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0018】（実施例4）実施例1の白色光沢フィルムの代わりに100ミクロンの厚みのポリカーボネートフィルム「ポリカエース ECG100」（商標、筒中プラスチック工業社製）を用いるだけで、他は実施例1と全く同じ条件でインクジェット受容層の積層、フルカラー画像印字および加熱を行った。加熱後のフィルムの端部に粘着テープを押圧したあと、フィルム面に直角に引っ張ることにより、インクジェット受容層全体をフィルム層として容易に剥離できた。この結果ポリカーボネートフィルムは濃度濃く、鮮明な画像状に染色されていた。しかもフィルム表面の光沢は当初のままであった。

【0019】（実施例5）実施例4のパテラコールの代わりに前記PVA217をコーティング剤に用いるだけで、他は実施例4と全く同じ条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0020】（実施例6）実施例4のパテラコールの代わりに前記ゴーセファイマーをコーティング剤に用いるだけで、他は実施例4と全く同じ条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0021】（実施例7）実施例1の白色光沢フィルムの代わりに、50ミクロンの厚みの透明ポリエステルフィルム「テイジンテロンフィルム S6」（商標、帝人社製）にシリコン系のブロッキング防止剤「サイマック US-352」（商標、東亜合成社製）を1ミクロンの厚みにコーティングしたフィルムを用いるだけで、他は実施例1と全く同じ条件でインクジェット受容層の積層、フルカラー画像印字および加熱を行った。加熱後のフィルムの端部に粘着テープを押圧したあと、フィルム面に直角に引っ張ることにより、インクジェット受容層全体を容易に剥離できた。この結果ポリエステルフィルムは濃度濃く、鮮明な画像状に染色されていた。しかもフィルム表面の光沢は当初のままであった。

【0022】（実施例8）実施例7のサイマックコーティング済みポリエステルフィルムの代わりに、サイマックをコーティングする前のポリエステルフィルムそのままを、およびバイロナルの代わりに前記PVA217をコーティング剤に用いるだけで、他は実施例7と全く同じ条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0023】（実施例9）実施例7のサイマックコーティング済みポリエステルフィルムの代わりに、サイマックをコーティングする前のポリエステルフィルムそのままを、およびバイロナルの代わりに前記ゴーセファイマーをコーティング剤に用いるだけで、他は実施例7と全く同じ条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0024】（実施例10）実施例1の白色光沢フィルムの代わりに、ポリエステル系可塑剤「アデカサイザー PN-170」（商標、旭電化工業社製）を可塑剤に使用した白色および透明の2種類のポリ塩化ビニル樹脂を、キャストリング製膜装置（朝日化学工業製）によりそれぞれ50ミクロンずつ、合計100ミクロンの厚みに積層したフィルムを準備した。この透明フィルム面に前記パテラコールを8ミクロンの厚みに積層した。このあと実施例1と全く同じ条件でフルカラー画像印字および加熱を行った。加熱後のフィルムの端部に粘着テープを押圧したあと、フィルム面に直角に引っ張ることにより、インクジェット受容層全体をフィルム層として容易に剥離できた。この結果ポリ塩化ビニル樹脂の透明フィルムは白色フィルムを背景に濃度濃く、鮮明な画像状に染色されていた。しかも透明フィルム表面の光沢は当初のままであった。

【0025】（実施例11）実施例10のパテラコールの代わりに前記PVA217をコーティング剤に用いるだけで、他は実施例10と全く同様の条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0026】(実施例12) 実施例10のパテラコールの代わりに前記ゴーセファイマーをコーティング剤に用いるだけで、他は実施例10と全く同様の条件で実施したところ同様な結果を得た。

【0027】

【発明の効果】本発明により、昇華インクを用いたインクジェットプリンタを使用して、表面に樹脂層を有する

任意のフィルム製品に、製品の当初の高光沢を完全に保持したままのフルカラー画像を付与することが可能となった。また枚葉形態のフィルム製品についても、転写紙とフィルム製品との精密位置合わせという作業がないので、大量ロットについても、ほとんど人手を要することなく、所定サイズのフルカラー画像を付与することが可能となった。